

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

10767654

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 4267097 A2 19920922 <No. of Patents: 002>

SEALING METHOD FOR ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT (English)

Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEMICALS

Author (Inventor): TAKAHARA SHIGERU; OHASHI YUTAKA; FUKUDA NOBUHIRO;
KAMIO HIROYUKI

IPC: *H05B-033/04; C09K-011/02; C09K-011/06

CA Abstract No: 119(02)017681W

Derwent WPI Acc No: C 92-363257

JAPIO Reference No: 170057E000137

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 4267097	A2	19920922	JP 9128219	A	19910222 (BASIC)
JP 2793048	B2	19980903	JP 9128219	A	19910222

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 9128219 A 19910222

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03901997 **Image available**

SEALING METHOD FOR ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: **04-267097** [JP 4267097 A]

PUBLISHED: September 22, 1992 (19920922)

INVENTOR(s): TAKAHARA SHIGERU

 OHASHI YUTAKA

 FUKUDA NOBUHIRO

 KAMIO HIROYUKI

APPLICANT(s): MITSUI TOATSU CHEM INC [000312] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 03-028219 [JP 9128219]

FILED: February 22, 1991 (19910222)

INTL CLASS: [5] H05B-033/04; C09K-011/02; C09K-011/06

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 30.9 (MISCELLANEOUS GOODS -- Other); 44.2 (COMMUNICATION -- Transmission Systems); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD: R011 (LIQUID CRYSTALS); R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive Resins)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1315, Vol. 17, No. 57, Pg. 137,
February 04, 1993 (19930204)

ABSTRACT

PURPOSE: To carry out sealing of an organic light emitting element which is easily subject to a damage caused by heating or an organic solvent without damaging the element, mechanically protecting the element, and restraining deterioration of light emitting intensity.

CONSTITUTION: In a sealing method where a film consisted of at least two layers is formed on an organic light emitting element, a thin film 401 of a first layer is formed by a vapor phase method such as a deposition method or a chemical vapor phase epitaxial method, and a photocuring resin is deposited on the first layer, followed by curing by light irradiation, thus obtaining a second layer 402.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-267097

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04		8815-3K		
C 0 9 K 11/02		Z 6917-4H		
11/06		Z 6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-28219

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高原 茂

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 大橋 豊

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 福田 信弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

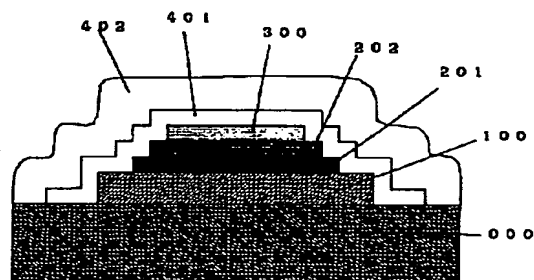
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子の封止方法

(57) 【要約】

【目的】 加熱や有機溶剤などによって損傷を受けやすい有機発光素子に損傷を与えることなく、これを機械的に保護し、発光強度の劣化を抑える素子の封止をおこなう。

【構成】 有機発光素子上に、少なくとも二層からなる膜を形成する封止方法であって、蒸着法や化学気相成長法などの気相法によって、第一層の薄膜401を形成し、さらに、この第一層の上に光硬化型樹脂を塗布し、これを光照射によって硬化させ、第二層402を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機発光素子において、素子の保護及び封止を少なくとも二層構造からなる膜によって行い、その封止膜の素子側から第一層を気相法によって成膜し、第二層を第一層上に光硬化型樹脂を塗膜し、硬化させることによって形成することを特徴とする有機発光素子の封止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、液晶ディスプレイのバックライトや各種デコレーションなどの各種照明、ディスプレイや表示、光通信の光源などに用いられる電氣的発光素子であるいわゆるエレクトロルミネッセンス素子（EL素子）の封止方法に関する。

【0002】 さらに詳しくは、発光層や、電子又は正孔の移動層などに有機化合物や有機金属錯体化合物を含む有機発光素子の封止方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、エレクトロルミネッセンス素子として高輝度の有機発光素子が知られている。例えば、この有機発光素子については、アブライド フィジックス レター（Appl. Phys. Let.）51 913（1987）やジャパニーズ ジャーナル オブ アブライド フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）271269（1988）などに発表されている。

【0004】 これらに発表されているデバイスは、ガラスなどの透明基板上に透明電極を作成し、その上に正孔輸送層、発光層、場合によっては電子輸送層、電極を重ねた構造からなり、全体の厚さが数 μm 以下の薄膜の面発光素子となっている。このため、マトリックス可動型ディスプレイなどへの応用が期待されている。

【0005】 この有機発光素子では、正孔輸送層や電子輸送層、または発光層にジアミンやアルミニウム錯体など有機化合物や有機金属錯体が用いられ、これらの蒸着膜で層を構成する場合が典型的な例として知られている。

【0006】 このような有機発光素子は、有機薄膜または有機化合物を構成要素とし、 μm レベルの薄膜であることから、機械的強度が低く、さらには大気中の酸素や水が発光強度の低下をもたらすことが知られている。

【0007】 例えば、日本化学会第59春季年会講演要旨集III 2409、2特 606（1990）には、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の実用輝度では、輝度及び効率が急速に低下していくことが記載されている。これらの劣化の原因は明確にはなっていないが、大気中の酸素及び水が原因のひとつであることが推定され、例えば、春季第36回応用物理学関係連合講演会 講演集 29p-IP-4（1990）には、酸素が有機発光層の発光の劣化の原因となることが明らかにされている。

【0008】 従って、素子の機械的保護及び大気中の酸

素や水分からの封止が必要となる。しかしながら、有機発光素子が有機化合物や有機金属錯体を含む薄膜であるため、その薄膜上に封止膜を形成して封止を行う方法では、封止膜の塗布や硬化に有機溶剤を使用したり、加熱プロセスのある成膜プロセスでは薄膜が変質してしまい、素子の損傷が発生し、実用的な封止方法となり得ず、実質的な封止方法が存在しなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、有機発光素子において、有機発光素子の機械的保護及び大気中の酸素や水分からの封止を行い、発光強度の劣化という実用上の問題を解決することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するため、封止材料及び方法について鋭意検討した結果、少なくとも気相法によって低温プロセスで形成した第一層上に光硬化型樹脂による第二層を構成する二層構成によって、有機発光素子に何らの損傷を与えずに有機発光素子の機械的保護が可能で、なおかつ発光強度の劣化を抑えることができることを見だし、本発明を完成した。

【0011】 本発明は、有機発光素子において、素子の保護及び封止を少なくとも二層構造からなる膜によって行い、その封止膜の素子側から第一層を気相法によって成膜し、第二層を第一層上に光硬化型樹脂を塗膜し、硬化させることによって形成する有機発光素子の封止方法である。

【0012】 本発明における有機発光素子とは、正孔輸送層や発光層、電子輸送層など素子を構成する層が有機化合物や有機金属錯体でできているか、それらを含んでいる電界発光素子をいう。

【0013】 図1に本発明の構成例を示す。この図において 401が封止第1層、402が封止第2層を示す。第一層は気相法で成膜される。本発明でいう気相法とは蒸着法及び化学気相成長法をさし、絶縁性の酸化物や有機化合物、高分子有機化合物、ラジカルを気化させて封止物表面に積層するか、ないしは化学反応もしくは重合させながら積層する方法をいう。これらの具体的な方法については、例えば日本学術振興会、薄膜第131委員会編、薄膜ハンドブック（1983）オーム社などに記載されている。本発明の第一層としては、通常の有機物の蒸着や化学気相成長法による SiO_2 膜の形成でもよいが、光硬化型樹脂への耐性や接合性から高分子薄膜であることがより好ましい。

【0014】 このような高分子薄膜を形成するための方法としては、プラズマ重合法や熱分解などの手法によってラジカルをつくる方法や高分子の真空蒸着法が知られている。例えば、前述した日本学術振興会、薄膜第131委員会編、薄膜ハンドブック（1983）オーム社、246ページや第66回電子写真学会講演会要旨集 68（1990）に

気相法による高分子薄膜形成についての具体的方法が記載されている。例としてあげれば、数Torr以下の圧力下で、メタン、エチレン、ブタジエンなどのガスを電極付近へ導入しながらグロー放電させ、膜形成をすることができる。また、ジバラキシレン類の気相中での熱分解によってポリバラキシレン類からなる高分子膜を素子上に形成することができる。

【0015】本発明では、これらの方法によって、素子及び素子の端面や基板上へ均一に第一層を形成することができる。第一層を成膜する前に、基板や電極などと第一層との密着性をよくするために、基板や電極上に予備コートとしてプライマー層をつけてもよい。

【0016】プライマー層は気相法によって形成されることが好ましく、膜厚は薄くてもよく、通常10nm以下の厚さに成膜される。例えば、シランカップリング剤の蒸着などがガラスや無機化合物からなる基板や電極との密着性を向上させるために好適な例として挙げることができる。

【0017】第一層の膜厚は0.1 μ mから50 μ mが好ましく、また、第一層は複数の気相法で形成された多層構造をとってもよく、多成分であってもかまわない。

【0018】第二層は光硬化型樹脂を第一層上に塗布し、所定の光を照射することによって硬化させて成膜する。

【0019】光硬化型樹脂としては、溶剤など揮発成分が少なく、硬化時に大気中の酸素や水分の透過性が小さく残留量の小さなものであればよい。

【0020】一般に光硬化型樹脂は、光重合性モノマー、光重合性オリゴマー、光開始剤、溶剤、およびその他添加剤からなり、これらを調製して用いられる。

【0021】本発明に用いられる光硬化型樹脂は、樹脂中の溶剤含量が少ないほうが好ましく、望ましくは5%以下がよく、さらに好ましくは含まないものが望ましい。同様に他の揮発成分も少ない方が好ましく、含まないものがさらに好ましい。

【0022】本発明で使用する光重合性モノマーとしては、非揮発性のものが望ましく、高沸点のものが好ましい。したがって、光重合性モノマーは揮発性が小さく、重合時の収縮率の小さなものから選ばれ、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントロアクリレートなどのトリメチロールアクリレート類などの分岐した多官能モノマーや1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレートなどの長鎖のアクリレート類、ジシクロペンテニロキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどシクロヘキシルアクリレート類やイソボルニルアクリレートなどの分子のかさの大きいモノマーが好ましい例として挙げることができる。

【0023】光重合性オリゴマーとしては、絶縁性や耐

水性がよいものが好ましい。このような光重合性オリゴマーの例としては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル系アクリレート、ポリエーテルアクリレートなどが好ましい例として挙げられる。絶縁性や耐水性からはエポキシアクリレートがさらに好ましい例として挙げられる。

【0024】光開始剤としてはベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、チオキサノン類、アセトフェノン類、ケタール類などが例としてあげられるが、ベンゾフェノンやミハイルケトンなどのベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類がより好ましい。

【0025】この他にも、添加剤としてマイカ、ガラス繊維、シリカ、不活性ポリマーなどの充填剤を加えてもよく、またチクソ剤や改質剤を必要に応じて加えてもよい。さらに、金属、無機物との接着性向上剤を添加してもよい。

【0026】光硬化型樹脂を第一層上に塗布する方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ディップコート法、スピコート法などが好ましい例として挙げられる。このような方法によって塗布された光硬化型樹脂は、塗布した後、水銀灯、キセノン灯などにより光照射し硬化させる。発光素子の照射面の加熱を避けるために熱線カットフィルターなどを用いてもよい。硬化後の樹脂の膜厚は封止の効果をj得るために30 μ m以上であることが好ましい。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これにより本発明の実施の形態が限定されるものではない。

実施例1

(1) 厚さ1.8mmの50mm×50mmの正四角形の青板ガラス上に、ガラス中央部に30mm×30mmの正四角形に膜が形成されるようにマスクをかけ、真空蒸着法により20nmの厚さで発光層であるトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム錯体薄膜を形成した。

(2) ジバラキシレンジクロライドを予備室で気化させ、680℃、0.5Torrで熱分解させ、この分解されたラジカルモノマーを(1)で形成したトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム錯体薄膜上へ蒸着させ、厚さ5 μ mのポリモノクロロバラキシレン膜の封止膜第1層を形成した。

(3) ビスコート540エポキシアクリレート(大阪有機化学工業製)50wt%、ライトアクリレートIB-XAイソボルニルメタクリレート(共栄社油脂化学社製)20wt%、アロニックスM-315トリアクリロイルオキシエチルイソシアネート(東亜合成化学工業社製)30wt%を混ぜ合わせ、これに光開始剤として全体の3wt%のダロキユアー1173(メルク社製)を加えて光硬化型樹脂を調製した。この光硬化型樹脂を(2)で形成した第1層上にの

せ、基板を水平に保ちながら、1000rpmの回転をさせてスピンコートを行った。スピンコート直後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯による光照射を15分間行い硬化させて封止膜第2層を形成した。光硬化樹脂層の膜厚を測定したところ、160 μ mであった。

(4) 400nmの励起光で、発光層であるトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム薄膜を励起し、その発光スペクトルを封止膜形成前後で比較したところ、ほとんど変化しなかった。これは有機薄膜そのものの封止においても、有機薄膜が封止膜形成によって損傷を受けないことがわかった。

(5) この封止したトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム薄膜試料を発光分光器(島津スペクトルフォトメーターRF-5000)で400nmの励起光をスリット10mmの条件で照射しつつ、発光スペクトルを測定して劣化試験を行ったところ、60分照射してもほとんど発光スペクトルの劣化はみられなかった。図2に520nmでの発光強度変化(図中①)を示す。

【0028】比較例1

実施例1の(1)で形成した有機薄膜のみで、封止を行っていない素子について実施例1の(5)と同じ劣化試験を行ったところ、発光強度が照射時間とともに減少していく現象がみられた。この初期から1分、3分、10分、30分、60分での発光スペクトル変化を図3に示し、図2に520nmでの発光強度変化(図中②)を示す。このことから、実施例1において、本発明における封止方法によって有機薄膜の発光の劣化が抑えられていることがわかる。

【0029】比較例2

実施例1の(2)で形成した気相法による第一層のみで封止した素子について、実施例2の(5)と同じ劣化試験をおこなったところ劣化が観測された。図2に発光強度変化(図中③)を示す。これは、第一層のみでは大気中の酸素や水分を十分封止することができなかったことを示す。

【0030】比較例3

実施例1の(1)で形成した有機金属薄膜のみの素子に実施例1の(3)と同条件で光硬化型樹脂を塗布し、硬化させた。実施例1の(5)と同じ劣化試験をおこなったところ、発光スペクトルの変化はほとんどせず、劣化が抑制されることがわかった。しかしながら、光硬化前後で発光スペクトルを測定すると発光強度がほぼ半分以下に低下していた。これは、光硬化型樹脂のみの封止方法では、封止の効果はあるが封止膜形成時に有機金属錯体薄膜に損傷を与えることを示す。

【0031】実施例2

(1) 厚さ1.0mmの50mm \times 50mmの正四角形のIn-Sn酸化物(ITO)を透明電極として、200nmの厚さでパターンエッチングされているガラス基板(松崎真空社製)上に、真空蒸着法によりN,N',N'-テトラフェニル-1,3-

ジアミノベンゼン薄膜及びトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム、マグネシウムを順に30nm、20nm、200nmの厚さで積層して発光素子を形成した。

(2) ジバラキシリレンジクロライドを予備室で気化させ、680℃、0.5Torrで熱分解させ、この分解されたラジカルモノマーを(1)で形成した積層膜上へ蒸着させ、厚さ8 μ mのポリモノクロロバラキシレン膜の封止膜第1層を形成した。

(3) ビスコート540エポキシアクリレート(大阪有機化学工業製)50wt%、ライトアクリレートIB-XAイソボルニルメタクリレート(共栄社油脂化学社製)20wt%、アロニックスM-315トリアクリロイルオキシエチルイソシアネート(東亜合成化学工業社製)30wt%を混ぜ合わせ、これに光開始剤として全体の3wt%のダロキュア-1173(メルク社製)を加えて光硬化型樹脂を調製した。この光硬化型樹脂を(2)で形成した第1層上にのせ、基板を水平に保ちながら、1000rpmの回転をさせてスピンコートを行った。スピンコート直後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯による光照射を15分間行い、硬化させて封止膜第2層を形成した。

(4) 封止をおこなった素子の発光輝度特性は、14Vの電圧を印加しながら100時間連続発光させてもほとんど変化しなかった。また、初期の発光輝度特性は実施例2の(1)で得られた素子の初期特性とほぼ同じであった。図4に輝度-電圧変化(①:初期、②:100時間後)及び図5に輝度の時間変化(図中①)を示す。これから、有機薄膜を含む積層膜からなる発光素子の封止においても、素子が封止膜形成によって損傷を受けず、封止によって劣化が抑制されていることがわかる。

【0032】比較例4

実施例2の(1)で形成した積層膜のみで封止を行っていない素子について、実施例2の(4)と同じ劣化試験を行ったところ、発光輝度は発光時間とともに減少した。これを図5(図中②)に示す。このことは、実施例2において本発明における封止方法によって発光素子の劣化が抑えられていることを示す。

【0033】比較例5

実施例2の(2)で作成した気相法による第一層のみで封止した素子について、実施例2の(4)と同じ劣化試験をおこなったところ、発光強度の劣化が観測された。これを図5(図中③)に示す。これは、第一層のみでは、大気中の酸素や水分から発光素子を十分封止することができないことを示す。

【0034】比較例6

実施例2の(1)で作成した封止をおこなっていない積層膜のみの素子に実施例2の(3)と同条件で光硬化型樹脂を塗布し、硬化させた。実施例2の(4)と同じ劣化試験をおこなったところ、発光面に斑点状の暗い部分が出現し、発光時間とともに広がってくる現象がみられた。これから、少なくとも光硬化型樹脂のみの封止方法では、

光硬化型樹脂成分が封止膜形成時及び形成後に電極層をぬけて有機金属錯体薄膜に損傷を与えることがわかる。

【0035】実施例3

(1) 厚さ 1.0nmの50mm×50mmの正四角形のITOを透明電極として、200nmの厚さでパターンエッチングされているガラス基板(松崎真空社製)上に、真空蒸着法によりN,N,N',N'-テトラフェニル-1,3-ジアミノベンゼン薄膜及びトリス(8-ハイドロキシキノリン)アルミニウム、マグネシウムを順に30nm、20nm、200nmの厚さで積層して発光素子を形成した。

(2) 1,3-ブタジエンガスを水素をキャリアガスとして(1)で形成した積層膜付近に導入し、圧力1Torrでグロー放電をおこない、0.8μmの重合膜を形成し、封止膜第1層とした。

(3) ビスコート 540エポキシアクリレート(大阪有機化学工業製)50wt%、ライトアクリレートIB-XAイソボルニルメタクリレート(共栄社油脂化学社製)20wt%、アロニックスM-315トリアクリロイルオキシエチルイソシアネート(東亜合成化学工業社製)30wt%を混ぜ合わせ、これに光開始剤として全体の3wt%のダロキユア-1173(メルク社製)を加えて光硬化型樹脂を調製した。この光硬化型樹脂を(2)で形成した第1層上のごせ、基板を水平に保ちながら、1000rpmの回転をさせてスピンコートを行った。スピンコート直後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯による光照射を15分間行い、硬化させて封止膜第2層を形成した。

(4) 封止をおこなった素子の発光輝度特性は、実施例2と同様に100時間連続発光させてもほとんど変化しなかった。また、初期の発光輝度特性は封止前の素子の初期特性とほぼ同じであった。

【0036】

【発明の効果】本発明の封止方法は、有機発光素子を保護及び封止する膜を形成して、発光素子の劣化を抑えることができる非常に良好な方法である。このような効果は、次にあげる理由により得られるものと推定してい

る。まず、加熱工程がなく、低温で封止膜が形成されるために有機発光素子そのものに損傷を与えない。また、第一層が第二層の光硬化樹脂に対する保護層として作用し、樹脂成分そのものや樹脂に含まれている溶剤や揮発成分による有機発光素子への損傷を防いでいる。これらのごことによって、素子を損傷することなしに実質的に封止膜を形成できるものとする。また、第一層の気相法で形成される膜は、膜形成による残留歪がなく、その特性上多少の体積収縮のある光硬化型樹脂の歪を緩衝する作用があり、また、光硬化型樹脂との接合性も良いために封止効果に優れた膜が形成されるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における封止膜の構成例を示す図である。

【図2】劣化試験における発光強度の変化を示す図であり、①は実施例1、②は比較例1、③は比較例2における結果である。

【図3】比較例1の発光スペクトルの劣化試験における変化を示す図であり、0、1、3、10、30、60は各照射0分、1分、3分、10分、30分、60分におけるスペクトルを表す。

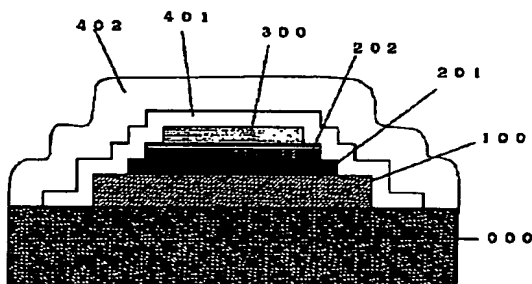
【図4】実施例2における電圧-輝度特性を示す図であり、①は初期、②は100時間後の特性である。

【図5】劣化試験における発光強度の変化を示す図であり、①は実施例2、②は比較例4、③は比較例5における結果である。

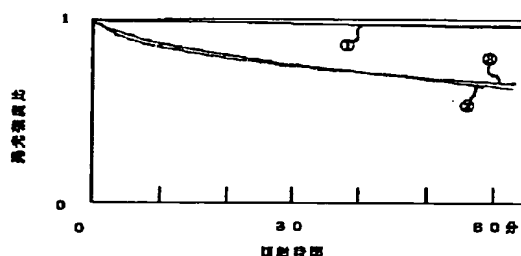
【符号の説明】

- 000 透明基板
- 100 透明電極
- 201 正孔輸送層
- 202 発光層
- 300 電極
- 401 封止膜第一層
- 402 封止膜第二層

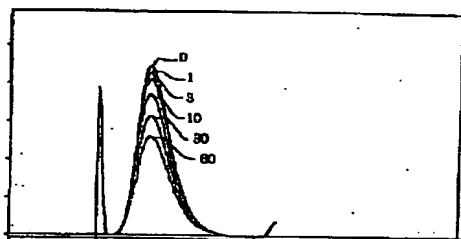
【図1】



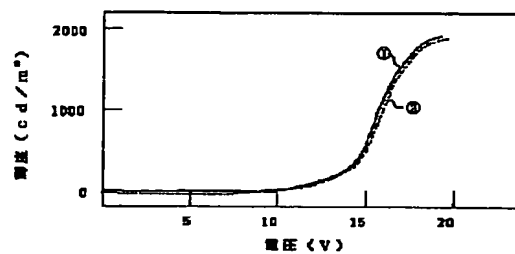
【図2】



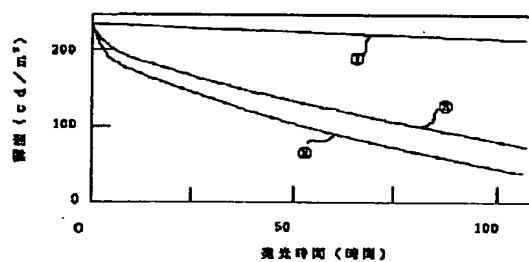
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 神尾 浩行
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内